凝集系の臨界現象的性質

九州大学理学部　早　川　尚　男

拡散に支配された反応系の問題を調べ，ゆらぎの効果を議論する．特に低次元では異種粒子間の棲み分け（segregation）が生じるが，逆反応，即ち，対異種粒子生成が生じた時にどの様に segregation が suppress されるかを論じる．また，これらの粒子系の持つ平衡系の臨界現象に似た性質を指摘し，くりこみ群による解析を与える．

凝集現象が，非平衡統計力学の中で最も興味深い問題のひとつであることは論を待たない．平衡系での平均場理論に相当するものは古くから知られていたが，近年ゆらぎの効果に注目が集まっていることも臨界現象のくりこみ群誕生前夜と似ている．実際，凝集系は様々な意味で scaling が成立しており，臨界現象といくつかの類似点が指摘されてきた．

本講演では，主として bimolecular reaction $A+B\rightleftarrows O$ という反応に注目する．この反応そのものも，例えば $CO(solid)+O(solid)\rightleftarrows CO_2(gas)$ などという固体表面の拡散・反応系のモデルとして捉えられるが，広く凝集系のクラスターのみに着目した場合にも有効な approach である．この様な反応系では低次元に於て A, B 間の segregation が生じることが知られており，興味深い問題のひとつとなっている．

多くの segregation の問題を扱っている文献では定式化が正確ではない．このことは，極端な場合として一次元の問題を考えたとき，bimolecular reaction は3体問題と等価であることが示された（Doering and ben-Abraham (1988)）ことでも分る．この様な低次元のゆらぎを正確に系統的に扱うには Fock space formalism が最も適当な手法である（Doi (1976a, 1976b)）．

系の発展を master 方程式で記述すると次の様に表わされる．

$$(1)\qquad \frac{\partial P_{N,M}}{\partial t}=D_A\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2P_{N,M}+D_B\sum_{j=1}^{M}\nabla_j^2P_{N,M}-\sum_{i,j}K(|x_i-y_j|)P_{N,M}$$
$$+\int d\boldsymbol{x}d\boldsymbol{y}K(|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|)P_{N+1,M+1}(\{\boldsymbol{x}_i\},\boldsymbol{x};\{\boldsymbol{y}_j\},\boldsymbol{y};t)$$
$$+RV^{-2}\sum_{i,j}P_{N-1,M-1}(\{\hat{x}_i\},\{\hat{y}_j\};t)-RP_{N,M}$$

(1)式で $D_i(i=A,B)$ は拡散係数，$K(|\boldsymbol{r}|)=K_0\theta(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{a}|)$ は反応率，R は逆反応の強さ，V は系の volume である．(1)式は第二量子化の手法を用いると次のような系の発展演算子（Liouvillian）を持つと考えられる，波数 k に対して

$$(2)\qquad \hat{L}=-\sum_k D_A k^2a_k^\dagger a_k-\sum_k D_B k^2b_k^\dagger b_k+V^{-1}\sum_k K(k)a_kb_{-k}$$
$$-V^{-1}\sum_{q,p,k}K(q)a_{k+q}^\dagger b_{p-q}^\dagger a_kb_p+V^2R\sum_k a_k^\dagger b_{-k}^\dagger-R$$

但し，$a_k,\ a_k^\dagger\ (b_k,\ b_k^\dagger)$ は各 $A(B)$ 粒子の Bose の消滅，生成演算子である．これより，系の発展方程式（運動方程式）は濃度 $n_i=N_i/V$（$i=A,B$；N_i は i 粒子の個数）に対して（ここで〈　〉は初期分布に対する平均である）

$$(3)\qquad \dot{n}_i=-V^{-2}\sum_k K(k)\langle a_kb_{-k}\rangle+R\eta_i$$

となる．但し，η_i は noise の役割を果し，Gauss 分布の correlation を持つ．

$$\langle\eta_i\rangle_\eta=0$$
$$\langle\eta_i(x,t)\eta_j(y,t')\rangle_\eta=V^{-1}\delta(t-t')\delta(x-y)\delta_{ij}$$

である．多くの文献（Zhang (1987)）では (3) 式で $\langle a_k b_k \rangle = \langle a_0 \rangle \langle b_0 \rangle = N_A N_B$ という近似を用いているが，既述の通り誤りである．この場合 A, B 粒子の系を濃度差と濃度和の系に変換すると（Zhang (1987)），濃度差に対して $(c = n_A - n_B)$ $D_A = D_B = D$ を仮定すると

(4a)
$$\dot{c} = R^2 \frac{\delta H}{\delta c} + R\eta_c$$

(4b)
$$H = \frac{D}{R^2} \int d^d \boldsymbol{x} \frac{1}{2} [\nabla c]^2$$

という Langevin 方程式が成立し，D/R^2 が surface tension として系の挙動を決める．ここでも interface dynamics は有効である．

しかしながら個々の粒子の性質を論じるには系統的な摂動論が必要となる．このときに，くりこみ群の手法が有効であり，各 mass term $\Sigma \doteqdot K_0 n$, reaction rate K_0, source strength R に対して，次のくりこみ群方程式を得る．

(5a)
$$\frac{d\hat{\Sigma}}{dl} = \hat{\Sigma} \left\{ 2 - \frac{1}{4\pi} \left(\hat{K} - \frac{\hat{R}}{\hat{n}} \right) \right\}$$

(5b)
$$\frac{d\hat{K}}{dl} = \left[\varepsilon - \frac{\hat{K}}{4\pi} \right] \hat{K}$$

(5c)
$$\frac{d\hat{R}}{dl} = \left[d + 2 + \frac{1}{\pi} \hat{R} \hat{K}^2 \right] \hat{R}$$

ここで "ˆ" は各量を拡散係数で割り無次元化したものである．さらに $\varepsilon = 2 - d$, d は空間次元，l は空間の scale 変換のさい現れる指標である．これらの式から直ちに分ることは $d > 2$ では trivial fixed point しかなく，系は平均場的挙動を示すが，$d < 2$ では

(6)
$$\hat{K}^* = 4\pi\varepsilon, \ \hat{\Sigma}^* = \hat{R}^* = 0$$

という固定点が安定で，系の挙動は全く異なるものになることが明らかになった．こういう解析によって各物理量の scaling exponents は系統的に求めることが可能になった．例えば correlation length (segregated domain の linear size) は，くりこまれた量 R に対して次のように定義され：

(7)
$$\xi = \sqrt{\frac{D}{K_R n_R}} \sim \left(\frac{D}{K_0 n_0} \right)^{+\nu}$$

指数 ν は

(8)
$$\nu = \begin{cases} \dfrac{1}{2} & (d > 2) \\ \dfrac{1}{2} + \dfrac{\varepsilon}{2} + O(\varepsilon^2) & (d < 2) \end{cases}$$

と与えられる．また，今迄は A, B の粒子系を考えてきたが，これを 2 種の粒子からなるクラスター系と考えるとサイズ分布は scaling が仮定でき

(9)
$$n_s = s^{-\tau} f(s/\Sigma^{\sigma}).$$

今，$f(x)$ は irrelevant な scaling function で，結局，指数 τ は

$$\tau=\frac{2\beta+1}{\beta+1} \qquad \beta=\begin{cases}1 & (d>2)\\ 1-\dfrac{\varepsilon}{2} & (d<2)\end{cases} \tag{10}$$

で与えられることも分る.

以上の解析から臨界現象と凝集系の類似性は明らかになったと思う. 解析そのものは余り重要な量を呈示した訳ではなく, 未だ準備段階にあることを予め言及しておかねばなるまい.

参　考　文　献

Doering, C.R. and ben-Abraham, D. (1988). Interparticle distribution functions and rate equations for diffusion-limited reactions, *Phys. Rev. A*, **38**, 3035-3042.

Doi, M. (1976a). Second quantization representation for classical many-particle system, *J. Phys. A*, **9**, 1465-1477.

Doi, M. (1976b). Stochastic theory of diffusion-controlled reaction, *J. Phys. A*, **9**, 1479-1495.

Zhang, Y.-C. (1987). Equilibrium states of diffusion-limited reactions, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1726-1729.